

## ⑩特許公報

④公告 昭和44年(1969)4月25日

発明の数 1

(全9頁)

1

2

④シリカ-マグネシア-沸化マグネシウム炭化水素分解触媒の製造法

①特願 昭41-63859

②出願 昭41(1966)9月29日  
優先権主張 ③1965年10月20日③アメリカ国④499046

⑦発明者 チャールス・バットン・ウイルソン・ジュニア

アメリカ合衆国オハイオ州シンシナティ・アパートメント305・バーネット2840

同 ブラウネル・カー  
アメリカ合衆国オハイオ州シンシナティ・ワイオミング132

同 クランク・ジョージ・シアベッタ  
アメリカ合衆国メリーランド州シリヴァースプリング・オークローンコート1628

⑧出願人 ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ニューヨーク5・ハノバー・スクウェア7

代表者 ジョン・カタブリュー・ハードウイツク

代理人 弁理士 小田島平吉

## 発明の詳細な説明

本発明は炭化水素分解触媒、および特に炭化水素分解触媒として使用するのに適しているシリカ-マグネシア-沸化マグネシウム複合物の製造に関するものである。

シリカ-マグネシア分解触媒の組織は732℃以上の温度に加熱すると崩壊は、気孔容積、表面積および分解活性のはほとんど完全な損失を伴う。米国特許2901440, 3124540および3129189において、これらの昇温時における

組織の崩壊はシリカ-マグネシア触媒中に沸素を結合させることによつて大いに克服しうることが示された。一般に、前に発表したシリカ-マグネシア-沸化マグネシウム触媒を造る方法の一つは、シリカ-マグネシアをシリカヒドロゲルで処理し、シリカ-マグネシアスラリー(slurry)を熟成し、これからシリカ-マグネシア錯化合物を回収し、その錯化合物を沸素を溶解した溶液で再スラリー化し、しかして生成したシリカ-マグネシア-沸化マグネシウム複合生成物を洗净し乾燥する工程から成つてゐる。これらの以前に発表した方法において、当初のシリカ-マグネシアスラリーの熟成は最終製品の気孔容積および表面積を調節するための依存手段としていた。

商業的に実施する場合には、前に発表された方法はある程度困難であることが判つた。工業的要請に合致さすためには、このシリカ-マグネシア-沸化マグネシウム分解触媒の分解活性とともに熱安定性を改良する方法を発展さす必要が認められた。触媒の熱安定性は触媒の沸素含有量によつて大きく決定されるけれども、安定性を与える沸素の効力は新鮮な触媒の気孔容積の増加することが判明した。しかしながら、以前に発表した方法においては、触媒の気孔容積を増加さすためにとつた手段は、工業的要請に合致しない程度まで表面積および活性を低下さす結果となつた。さらにその上、表面積および活性を増加さす目的で行つた前に発表した方法の修正法は気孔容積を減少せしめ、従つて触媒の熱安定性の減少を來すもので

あることが判明した。

以前に発表した方法が当面した今一つの困難はシリカ-マグネシア材料を溶解沸素を含む水溶液と接触せしめる為にとつた方法によつて惹起された。以前の方法においては沸素含有溶液を濾過液に添加することによつて沸素をシリカ-マグネシア混合物中に混合した。これは沸素添加の前にシリカ-マグネシアから可能な限り多くのナトリウム塩を除去するために行われた。これはマグネシ

ウムまたはアンモニウム塩での洗浄によつては、簡単に混合物から除去することが出来ないナトリウムを含んだ不溶性弗化物の生成を妨げるために必要であると思われていた。しかしながら濾過滓の再スラリー化を得ることが困難であつたために弗素は希望する程均一には、シリカーマグネシア成分全体に分散しなかつた。

本発明の目的の一つは、増大した気孔容積および熱安定性とともに工業的要件に合致する表面積および触媒活性を有するシリカーマグネシアー弗化マグネシウム分解触媒を形成する方法を提供することである。

本発明の別の目的は、増大した表面積および触媒活性を供しつつ気孔容積の損失を避ける方法によつてシリカーマグネシアー弗化マグネシウム分解触媒を形成する方法を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、弗素含有溶液がシリカーマグネシア成分の全体にわたつて均一に分散しているシリカーマグネシアー弗化マグネシウム分解触媒を形成するための改良方法を提供することである。

約言すれば、本発明の方法は0.5—5%の弗素を含むシリカーマグネシアー弗化マグネシウム炭化水素分解触媒を造る方法である。希けい酸ソーダ溶液を硫酸のような鉛酸をシリカのゲル化に充分な量だけ加えて酸性化することによつてまず始めにシリカのヒドロゲルを造る。次いでシリカヒドロゲルにさらに鉛酸を加えてスラリーのP.Hを2.5—8.0の範囲内に調整し、しかしして21°—65°Cの温度で0.5—3時間熟成する。次いで30熟成したシリカゲルスラリーは水和煅焼マグネシア懸濁液および望ましくはスラリー中に1モルの酸につき4—25モルの水酸化マグネシウムを供するのに充分な量の強い鉛酸と混合する。次にシリカーマグネシアスラリーを49—88°Cの温度で2—8時間熟成する。溶解した弗素を含む水溶液によるシリカーマグネシウムスラリーの処理は、この段階における最終生成物中に0.5—5%の弗素を与えるのに充分な量の弗素水溶液とともに熟成したシリカーマグネシアスラリー40を混合することによつて改良することができる。

しかしながら、この方法の後の方の段階においてシリカーマグネシアを弗素を含む水溶液と接触させることができる。次いでシリカーマグネシアー弗化マグネシウムの固形物を反応混合物から分離し、45びゲルのP.Hを8.8—10.8の範囲内にするこ

水で再びスラリー化し、しかしして乾燥する。再度スラリーとした固形物は次に71—83°Cの範囲内の温度で1—4時間熟成せしめ、次いでこのシリカーマグネシアー弗化マグネシウム固形物を洗浄し再び乾燥して最終複合生成物を形成する。

噴霧乾燥をする前にシリカーマグネシアスラリーの熟成温度と熟成時間を調節することによつてシリカーマグネシアー弗化マグネシウム生成物の希望する気孔容積を得ることができることが判明した。さらにシリカーマグネシアー弗化マグネシウムスラリーの噴霧乾燥後の最終熟成の調節により複合生成物の表面積および活性を増加せしめ、かつその際表面積および活性は最終生成物の気孔容積を著しく減少すことなく増加せしめうることが判明した。さらにまた、もしも含弗素水溶液を濾過前の熟成シリカーマグネシアスラリーに接触せしめた場合には一段と効率のよいシリカーマグネシアの弗素処理が得られ、かつマグネシウムまたはアンモニウム溶液による置換または洗浄によつては容易に除去し難い不溶性弗化物含有ナトリウムの生成も起らなかつたことが判明した。

本発明のシリカーマグネシアー弗化マグネシウム触媒の製造において、シリカゲルは希けい酸ソーダ溶液から造る。けい酸塩中のシリカ対酸化ソーダの望ましい重量比はほぼ3:1である。希釈したけい酸塩中のシリカ濃度は可能な限り高く保つことによつてシリカとマグネシウム成分との結合を助けかつ商業的生産装置における生産性をより大きくする。従つて3—12%のシリカ濃度は満足すべき結果を与え、望ましい濃度は5—8%である。シリカはこれを硫酸と混合し、均質な混合を与える適当な方法でゲル化するが、その際シリカゲルの固化および硬い塊の生成を防がないと分散しにくくなり、また水和マグネシアとの緊密な接触が困難となる。例えば、シリカと硫酸は強力な攪拌を行なながら同時に反応容器に加えることができる。別的方法としては、けい酸塩溶液と鉛酸を別個に混合装置中に装入する部分的重複ゲル化技術を使用することができる。けい酸塩のゲル化に対しては、例えば硝酸、硫酸、塩酸、磷酸等の強鉛酸はいずれも使用することができる。しかしながら経済的理由からすれば硫酸が望ましい。

シリカのゲル化は、希けい酸ソーダ溶液とおよ

とが可能な充分な量の鉱酸とを混合することによつて得られる。ゲル化段階に引続いて、シリカヒドロゲルスラリーに鉱酸を追加して加え、スラリーのP.Hを2.5-8.0の範囲内に調節することができる。シリカヒドロゲルスラリーのP.Hの最終調整に統いて、このシリカヒドロゲルを21°-65°Cの温度で0.5-3時間熟成する。

シリカゲルが調製されてから、マグネシアを添加して最終製品中に希望するマグネシウム含有量を与える。使用することのできるマグネシアの適したものは、沈殿せしめた水酸化マグネシウム、煅焼酸化マグネシウム水和物、塩基性硫酸マグネシウムのようなマグネシウムオキシ塩および塩化物等である。シリカヒドロゲルの存在下で硫酸と煅焼マグネシア水和物との反応による水溶性マグネシウム化合物の損失を考慮して、最終製品中のマグネシア含有量を酸化マグネシウムで表わした数値で17-48%にならしめるようにマグネシアを添加する。望ましいマグネシア含有量は20-30%である。

水和煅焼マグネシアを造るに当つては、水和に際して最少量の水を使用する。このことは約一部のMgO 対2重量部の水を含むスラリーを造り、このスラリーを約54°Cに加熱して水和反応を開始せしめ、次いで固化させずにしかも甚だ粘稠ではあるがポンプで汲める程度に徐々に水を添加することにより成し遂げられる。このスラリーはMgO で表わして約27%のマグネシアを含有する。水和したスラリーは数時間乃至約18時間の間熟成せしめる。シリカヒドロゲルと混合する前に水で事前にスラリー化しておけばマグネシア成分はシリカ中にさらに容易に分散する。スラリーを加熱して水和反応を開始さす前に冷水中でマグネシアの均質スラリーを造つておけば塊となることは避けられる。もしも水和反応を開始さすのに外熱を使わない場合には、冷時水和マグネシアから勝れた製品が得られることを見出した。

スラリー中の酸1モル当たり4-25、望ましくは6-10モルの水酸化マグネシウムを供するのに充分な量の例えば硫酸のような強鉱酸をシリカゲル-マグネシアスラリーに混合することができる。酸は熟成したシリカヒドロゲルスラリー、マグネシアスラリーまたはシリカヒドロゲル-マグネシアスラリーとともに混合することによつて導入することによつて導入することができる。

シリカヒドロゲル・スラリーと水和煅焼マグネシア懸濁物が充分混合した後に、このシリカ-マグネシア・スラリーを52-88°Cの温度で2-8時間熟成さす。この熟成段階は、最終のシリカ-マグネシア-沸化マグネシウム製品中に希望する気孔容積が与えられるように調節する。この段階におけるより高い温度およびより長い時間の熟成は、最終製品の気孔容積を増加さす効果がある。

本発明以前には、シリカ-マグネシアを含沸素水溶液で処理する前にシリカ-マグネシア生成物を反応混合スラリーから分離することを要すると思われていた。この用心を行つたのは、後の段階における洗浄によつて容易に除去することのできない不溶性のナトリウム沸化物が生成することを避けるために、そのような操作を必要とすると思われたためである。しかしながら、分離段階の前にシリカ-マグネシアスラリーを含溶解沸素水溶液と混合することができ、かつナトリウムの沸素化合物を通常使用される洗浄段階によつて除去するのに何等の困難も存在しないということが判明した。

シリカ-マグネシアスラリーと沸化水素酸水溶液とを充分に混合することによつて沸素をスラリーのシリカ-マグネシア成分中に、沸化マグネシウムまたはマグネシウムおよび沸素を含む不溶性錯化合物（ここではやはり沸化マグネシウムとして表わす）として導入する。最終製品中に0.5-5重量%の残留沸素の沸化物を含有さすのに充分な量の沸化水素酸を使用する。沸化水素酸が望ましいのではあるが、本発明の方法の沸素を供給するため、マグネシウムイオンと反応して不溶性塩を形成する他の含沸素化合物を使用することができる。そのような使用に適する他の可溶性沸化物にはNH<sub>4</sub>F, H<sub>2</sub>SiF<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>5</sub>等が含まれる。沸素または沸素または沸素イオンは昇温状態で触媒の組織を安定化するものであるから、本発明の方法で造つた触媒中では沸素は重要である。もしも遭遇する温度が732°C未満であるなら沸化物がなくても適した触媒を造ることができる。しかしながら、もしも触媒が732°C以上の温度で存命しなければならない時に、もしも触媒中に沸素イオンがない場合には触媒組織は崩壊する。経済上の理由によつて、生成物の必要な熱安定性を与るために必要な量だけの沸化物を与える。この量は、843°Cに

において3時間の熱処理後の生成物の物理的性質および分離活性を測定することによつて主として測られる。沸化物の濃度を0.5—5%の範囲内にした時に適当した触媒を造ることが出来ると判明したが、望ましい範囲は2—3%である。ほとんどの接触反応法に対しても2.5%の沸素で充分なことが判明した。9.27°Cにおいては沸素イオンの存在は生成物の表面積に対して何等特別の効果を示さないが、しかし沸素の存在しない生成物と比較した場合には、気孔容積において判然とした増加を与える。生成物を水和焼成マグネシアから造った場合に気孔容積は最も有利であつた。触媒を造るのに水和マグネシアを使用した場合には927°C以上の温度における表面積もまた有利であつた。

シリカ-マグネシア-沸化マグネシウム固体物<sup>15</sup>は次いで反応混合物から分離して乾燥する。通常の乾燥技術はいずれも使用することができる。しかしながら、噴霧乾燥法が望ましい。噴霧乾燥機に入れる前に分離したシリカ-マグネシア-沸化マグネシウム固体物は水で再びスラリーとなし濃厚な懸濁液を造る。下文に述べる理由によつて、噴霧乾燥した固体物は濡れた状態で集めることができ望ましい。または、他の型の乾燥方法を使用した場合には、乾燥固体物を水中で再びスラリーにする。

本発明の方法の一つの無比の特質はこの方法のこの段階における第2番目の熟成を含むことである。水中にスラリー化したシリカ-マグネシア-沸化マグネシウム固体物は71—83°Cの範囲内の温度で1—4時間加熱する。

この新規の方法において最終製品の希望する気孔容積は、シリカ-アルミナ懸濁物の第1段階熟成における熱間熟成条件によつて得られる。希望する表面積および活性は次いで、シリカ-マグネシア-沸化マグネシウム懸濁物を処理する第2段階において、熱間熟成条件を調節することによつて得られる。第2段階の熟成は未洗浄の乾燥生成物、洗浄し未乾燥の生成物、または洗浄し乾燥し再スラリー化した生成物に対して実施することができる。

経済上の理由によつて、未洗浄の噴霧乾燥生成物の熱間熟成が望ましい。濡れたままで集めた噴霧乾燥物の温度は第2段階の熱間熟成に対して僅かな加熱の付加を要する程度である。

第2熟成段階に引続いてシリカ-マグネシア-<sup>45</sup> Relative Activity) ) 測定および炭素ならび

沸化マグネシウム固体物は洗浄し再び乾燥して複合生成物を形成する。

分解触媒の評価のために各種の試験を展開した。

分解触媒の摩減係数は、ローラー( Roller )

<sup>5</sup> 試験として知られている標準試験によつて、触媒を高速空気噴射( air jet )に曝すことによつて得られる。試験中に生じた—20ミクロン部分の重量を、粒子間の摩減に対する触媒の抵抗の標準として測定する。係数は次式によつて得られる。

$$\frac{100(A-B)}{C}$$

(式中A—摩減後煅焼触媒の0—20ミクロンの含有数; B—摩減前煅焼触媒の0—20ミクロンの含有量瓦数; C—摩減前煅焼触媒の+20ミクロンの含有量瓦数である。)

本発明の方法により造つた型の触媒の分解活性および安定性を測定するために速成試験を工夫し、触媒安定度が減少するとよく言われる触媒使用早期によく生ずる条件に近似せしめた。この試験の内容は、まず新鮮な触媒試料を加圧して小球を作り、これを二つの部分に分け、一つの部分は熱脱活性試験用に、他の部分は水蒸気脱活性試験用に用いる。本発明の方法によつて造つた触媒の熱脱活性は通常677°Cに3時間加熱して行う。試料の他の部分はより高い温度で処理することができる。水蒸気脱活性は触媒小球を水蒸気雰囲気中で昇温状態で予定した時間処理することにより実施する。

<sup>30</sup> 活性試験を実施するには、200mℓの脱活性触媒を反応器中に置き、温度を454°Cに上げて2時間にわたり23.82mℓの新しい東部テキサス(East Texas)軽ガス油を熱触媒中に通して行う。分解生成物を回収し分離する。204°C以下で溜出する溜分と、ガスおよび損失量を測定し、溜分と損失量、または単にD+Lと名付ける。

本発明の方法によつて造つた触媒について、ケミカルエンジニアリング・プログレス(Chem. Engr. Prog.) 176(1950年4月)中に

<sup>40</sup> エ・エル・コン( A. L. Conn )タブリュー、エフ・ニーヘン( W. F. Neehen )、およびアール・ディー・シャンクランド( R. D. Shankland )等によつて記載された記事のようにして、IRIA(インディアナ相対的活性 [Indiana Relative Activity] ) 測定および炭素ならび

にガス係数の測定を行つた。

この発明はさらに次の特別なしかし非限定的実施例によつて説明する。

#### 実施例 1

この実施例では本発明の方法を実行する商業的方法を示す。

1 ℥当たり 27.5 g の  $\text{Na}_2\text{O}$  および 91 g の  $\text{SiO}_2$  を含む全量 13490 ℥の希けい酸ソーダ溶液を 18926 ℥入りのタンク中に加えた。タンクには空気および機械攪拌装置を装備しつつスラリー-10循環用渦巻ポンプを備えていた。タンクにはまた密閉および開放蒸気加熱装置を取付けた。希けい酸塩液を熱交換器によつて 50°C に加熱し、39% の硫酸 526 ℥を加えてゲル化した。この時点における P・H は 6.5 であつた。次いでシリカゲルを撒布蒸気によつて 71°C の温度に加熱し 1 時間熟成した。熟成時間にはスラリーをこの温度まで加熱するのに使用した時間を含めた。

水和煅焼マグネシアスラリーは次のような方法で造つた。56.7 kg (乾燥状態基準) の海水から 20 造つた乾燥煅焼マグネシアを 1022 ℥の水と混合した。混合物は均質なスラリーが得られるまで渦巻ポンプで循環させた。スラリーを 54°C に加熱して水和反応を開始させた。反応熱によつて懸濁液は昇温して沸騰した。さらに水を追加して固化するのを防げしかしてスラリーのマグネシア含有量を 26.5%  $\text{MgO}$  に調節した。

次いで加水したマグネシアスラリーとともに追加の 29% 硫酸 340 ℥を熟成したシリカゲルに添加し、しかして撒布水蒸気を使用して混合物の 30 温度を 83°C に昇温せしめた。撒布蒸気によつて温度を 71°C に増加せしめてシリカゲル懸濁液の容積を 5% 程水で希釈した。撒布蒸気によつて温度を 83°C に増加せしめてシリカ-マグネシアスラリーを 10% 程水で希釈した。攪拌を続けながらスラリーは 1 時間再循環せしめた。

次いでシリカ-マグネシアスラリーを 83°C

で 5 時間熟成せしめた。次いで 9.4 kg の 70% 弗化水素酸をスラリーに添加した。次いでスラリーは回転濾過機上で濾過し、しかして濾液を充分の水で再スラリー化し極めて粘稠なスラリーを得た。粘稠スラリーはポンプで噴霧乾燥機調整タンク中に入れ、このタンクから噴霧乾燥機中にポンプで送つた。噴霧乾燥機入口の温度は 471°C であり、出口の温度は 199°C であつた。噴霧乾燥圧力は 16 個の噴霧孔を使用して 119.5 kg/cm<sup>2</sup> であつた。

噴霧乾燥した生成物は次いで充分な水とともに漏らして集め、遠心分離機にかけて 60 容量% の固形物になるようなスラリーを造つた。スラリーをドル (Dorr) 濃縮機にポンプで送りそこで 15 83°C に 2.5 時間バッチ (batch) 式に熟成せしめた。漏らして集めた噴霧乾燥材料のスラリーの温度はほとんど 83°C であつたので追加すべき熱はほとんどいらなかつた。

次いで熱間熟成を行つた噴霧乾燥スラリーは洗浄濾過装置へポンプで送つた。そこで噴霧乾燥スラリーは 4 段に洗浄した。第 1 段階において塩類不純物を含む再スラリー水を除去した。第 2 段階では生成物を 60°C の温度で水で洗浄した。第 3 段階においては洗浄液として 43°C の温度を有し 25 かつアンモニアで P・H 8.5 に調節した 3°Be' 硫酸アンモニア溶液を使用した。第 4 段階において生成物は脱イオン水をもつて 60°C で洗浄した。洗浄をすませた生成物は再度乾燥して複合生成物を形成した。

生成物の化学的および物理的特性ならびに触媒活性を測定しその結果は A 表中に操作第 2 として示した。

上記の手順中第 2 段熟成を省略しただけで他は同様にしてシリカ-マグネシア-弗化マグネシウム触媒を造つた。生成物を分析し、評価し、しかしてその結果は A 表中に操作第 1 として示した。

II

I2

## A 表

## 化学分析、重量%

MgO (乾燥状態基準(d.b.))

	操作第1	操作第2
	28.30	27.61
Na <sub>2</sub> O (d.b.)	0.05	0.05
SO <sub>4</sub> (d.b.)	0.24	0.19
Fe (d.b.)	0.08	0.05
F (d.b.)	3.06	2.91
TV (全揮発分) 954°Cで	10.00	10.51

## 物理分析

事前熱処理、3時間、677°Cにおいて

表面積、m<sup>2</sup>/g.

451	512
0.69	0.69

気孔容積、C.C./g.

事前熱処理、3時間、927°Cにおいて

表面積、m<sup>2</sup>/g.

117	107
0.41	0.44

デビジョン(Davision)摩減係数粒子の大きさ

100メッシュ篩上の残存量

16.6	15.7
2.7	1.6
8.3	6.0

140メッシュ篩上の残存量

76.0	80.8
------	------

200メッシュ篩の通過量

## 触媒活性

事前熱処理、3時間、677°Cにおいて

D + L

44.2	48.1
------	------

事前水蒸気処理、16時間、649°Cにおいて

IRA活性

61.8	71.0
------	------

表面積、気孔容積および特に IRA活性について、操作第1によつて造つたシリカーマグネシアとして未洗浄噴霧乾燥生成物を得た上でこれを二つて、操作第1によつて造つたシリカーマグネシアの部分に分けた。一方の部分(試料A)は実施例-弗化マグネシウム触媒と、第2段階熟成を使用1に書いてあるようにして第2熟成段階を省いてした本発明の方法によるものとを比較して知り得30洗浄し乾燥した。

るようすに、触媒の気孔容積および熱安定性はそのまま保持していく、触媒の表面積およびIRA活性を改良することができた。さらに、シリカーマグネシアを濾過前に含弗素溶液と接触せしめたにも拘らず触媒からナトリウムを除去するのに何等35困難に遭遇しなかつた。

## 実施例 2

本実施例において、実施例1に記載したように※試料Aおよび試料Bを分析しあつ評価して第二熟成段階の効果を測定した。得られた結果をB表に示す。

第二の部分(試料B)は、熟成タンクの周辺に取付けた热水ジャケット(jacket)によつてスラリーを加热し、かつ徐々に攪拌しながら83°Cにおいて2.5時間熟成した。次いで生成物を水中で洗い最終的に実施例1に記載したようにして乾操させた。

試料Aおよび試料Bを分析しあつ評価して第二

## B 表

## 化学分析、重量% (d.b.)

	試料 A	試料 B
MgO	28.28	27.93
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.04
SO <sub>4</sub>	0.15	0.16
F	3.03	3.19

物理的特性 - 677°C、3時間の熱処理後。

表面積、m <sup>2</sup> /g	459	501
気孔容積、C.C./g	0.67	0.70
IR A活性	57.3	70.6
デビジョン摩減係数	20	20

試料Aおよび試料Bの表面積、気孔容積、およびIR A活性を比較すると、第二熟成段階は最終化水素酸溶液をスラリーに添加した。このスラリー生成物の表面積およびIR A活性を増大せしめた。この改良は気孔容積の減少なくして得ることができた。このことは重要なことである。なぜならばそれに相当する表面積増加は、これまで噴霧乾燥前にシリカ-マグネシア・スラリーの熟成を引延ばすことによつて達成してきたものであるが、しかしそのような方法は経費がかかり、しかも気孔容積の堪えられない減少を伴うのである。気孔容積の減少ということは、生成複合物に対する弗素の分布に影響するために、最終生成物の熱安定性に対して有害である。

## 実施例 3

本実施例においては、洗浄し乾燥し噴霧乾燥した生成物を水を用いて熱間熟成を行つたが、未洗浄、噴霧乾燥生成物の方法と異にしたところは水による熱間熟成であつた。

この実施例において、実施例1の方法の通りに行つて熟成したシリカ ゲル スラリーおよび煅焼したマグネシア スラリーを造つた。

次いで水和マグネシア・スラリーを追加の硫酸340ℓとともに熟成させたシリカ ゲルに添加し、散布水蒸気によつて混合物の温度を74°Cに上げた。シリカゲルの容積を(マグネシアの添加前に)散布水蒸気を使用して5%まで希釈して温度を71°Cに上げた。シリカゲル-マグネシア・スラリーは散布水蒸気によつて温度を74°Cに上げて7%まで希釈した。スラリーは攪拌を続けながら1時間循環させた。

次いでシリカ-マグネシア・スラリーを74°C\*

\*で5時間熟成させた。次いで93.9kgの70%弗素の水を次に回転濾過機上で濾過し、濾過液は適量の水を加えて甚だ粘稠なスラリーを得た。粘稠スラリーは噴霧乾燥機調整タノク中にポンプで汲み入れ、このタンクから噴霧乾燥機中にポンプで供給した。噴霧乾燥機の入口の温度は471°Cで、出口の温度は199°Cであった。噴霧乾燥圧力は119kg/cm<sup>2</sup>で16噴霧孔を使用した。

次に噴霧乾燥生成物は充分な水を加えて漏らして集め、遠心分離機にかけた場合には60容量%の固体物になる程度とした。次いでスラリーをポンプで洗浄濾過機に汲み入れた。そこでこの噴霧乾燥生成物は4段階に洗浄した。第1段階で塩類不純物を含む再スラリーに使用した水を除去した。第2段階において60°Cの温度で生成物を水で洗つた。第3段階においては、43°Cの温度を有しアンモニアでPH8.5に調節した。3°B'eの硫酸アンモニア水溶液を洗浄液として使用した。第4段階においては生成物を60°Cで脱イオン水で洗つた。洗浄生成物は次に再乾燥した(試料C, C表)。

上記で乾燥した生成物400gを2ℓの水で再スラリー化しゆるく攪拌しながら83°Cで4時間熟成させた。熟成生成物は濾過し最終的に乾燥させた(試料D, C表)。

C表において不熟成試料Cに比べて熟成した試料Dの表面積およびIR A活性の著しい増加が示される。これらの改良は気孔容積の損失なしに達成されたものである。

## C 表

## 化学分析、重量% (d.b.)

	試料 C	試料 D
MgO	28.97	.....
Na <sub>2</sub> O	0.05	.....
SO <sub>4</sub>	0.27	.....
F	2.80	.....

## 物理的特性 - 677°C、3時間の熱処理後

表面積、m <sup>2</sup> /g	416	514
気孔容積、C.C./g	0.94	0.94
IR.A活性	36.8	76.4
G.P.F.	1.26	1.11
G.P.F.	0.83	0.59
デビジョン摩減係数	21.5	21.5

明らかに、本発明の本質および範囲から離れることなく、上に述べたように本発明の多くの変更および変化を行うことができるが、しかもそれらの制限は特許請求の範囲中に示したように適用されるべきである。

本発明の実施態様を示すと次のようである。

- 1(a) シリカをゲル化するのに充分な量の強い鉱酸によって希けい酸ソーダ溶液を酸性化し、  
1(b) スラリーのPHを2.5-8.0の範囲内に調節しうるだけの充分な量の強い鉱酸とヒドロゲルスラリーを混合し、  
1(c) このシリカヒドロゲルを21-65°Cの温度で0.5-3時間熟成し、  
1(d) 酸性化したヒドロゲルスラリーをマグネシアと混合し、  
1(e) この熟成したシリカマグネシアスラリーを、49-88°Cの温度で2-8時熟成し、  
1(f) この熟成したシリカマグネシアスラリーを、最終製品中に0.5-5%の弗素を供するのに充分な量の溶解弗素イオンを含む水溶液と混合し、  
1(g) 反応混合物からシリカマグネシア-弗化マグネシウム固体物を分離ししかして固体物を乾燥し、  
1(h) 乾燥した固体物を水で再スラリー化ししかしてこのシリカマグネシア-弗化マグネシウムスラリーを71-83°Cの範囲内の温度で1-4時間熟成し、かつ  
1(i) その結果得られる複合物を洗浄しつつ再乾燥する、各段階よりなることを特徴とする\*

- \* 0.5-5重量%の弗素を含むシリカマグネシア-弗化マグネシウム炭化水素分解触媒の製造法。
  - 2 熟成したシリカヒドロゲルをマグネシアおよびスラリー中の酸1モルにつき4-25モルの水酸化マグネシウムを供するのに充分な量の強い鉱酸と混合することを特徴とする上記1記載に関する方法。
  - 3 強い鉱酸の量がスラリー中の酸1モルにつき6-10モルの水酸化マグネシウムを供するのに充分であることを特徴とする上記2記載に関する方法。
  - 4 熟成したシリカゲルを沈殿させた水酸化マグネシウムと混合することを特徴とする上記1記載に関する方法。
  - 5 熟成したシリカゲルを煅焼した酸化マグネシウムと混合することを特徴とする上記1記載に関する方法。
  - 6 熟成したシリカゲルを煅焼し水和した水酸化マグネシウムと混合することを特徴とする上記1記載に関する方法。
  - 7 シリカマグネシア-弗化マグネシウムを反応混合物から分離し、水で再スラリー化し、噴霧乾燥ししかして漏らして集めることを特徴とする上記1記載に関する方法。
- 特許請求の範囲
- 1(a) シリカをゲル化するのに充分な量の強い鉱酸によって希けい酸ソーダ溶液を酸性化し、
  - 1(b) スラリーのPHを2.5-8.0の範囲内に調節しうるだけの充分な量の強い鉱酸とヒドロ

17

- ゲル スラリーを混合し、  
(c) このシリカヒドロゲルを21—65℃の温  
度で0.5—3時間熟成し、  
(h) 酸性化したヒドログル スラリーをマグネ  
シアと混合し、  
(e) シリカ-マグネシア スラリーを49—  
88℃の温度で2—8時間熟成し、  
(f) この熟成したシリカ-マグネシア スラリ  
ーを、最終製品中に0.5—5%の弗素を供す  
るのに充分な量の溶解弗素イオンを含む水溶  
液と混合し、  
(g) 反応混合物からシリカ-マグネシア-弗化  
マグネシウム 固形物を分離ししかして 固形物  
を乾燥し、

18

- (h) 乾燥した 固形物を水で再スラリー化ししか  
してこのシリカ-マグネシア-弗化マグネシ  
ウムスラリーを71—83℃の範囲内の温度  
で1—4時間熟成し、かつ  
5 (i) その結果得られる複合物を洗浄しつつ再乾  
燥する、  
各段階よりなることを特徴とする0.5—5重量  
%の弗素を含むシリカ-マグネシア-弗化マグネ  
シウム炭化水素分解触媒の製造法。

引用文献  
特 公 昭38-22261